

09/103,118



# 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-169122

出 願 人

Applicant (s):

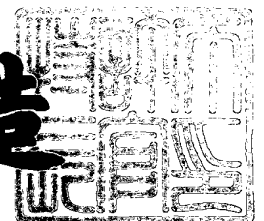
株式会社クラレ

RECEIVED  
JAN 25 2001  
TC1

2000年10月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3086122

【書類名】 特許願

【整理番号】 K00314APY0

【提出日】 平成12年 6月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/00

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 楠藤 健

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 赤沢 敏幸

【特許出願人】

    【識別番号】 000001085

    【氏名又は名称】 株式会社クラレ

    【代表者】 松尾 博人

    【電話番号】 03-3277-3182

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 平成11年特許願第320936号

    【出願日】 平成11年11月11日

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008198

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックス成形用バインダー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレン単位を 2 ～ 1 9 モル % 含有し、重合度 2 0 0 ～ 2 0 0 0、けん化度 8 0 ～ 9 9. 9 9 モル % であり、かつカルボン酸およびラクトン環を 0. 0 2 ～ 0. 4 モル % 含有するビニルアルコール系重合体を主成分とするセラミックス成形用バインダー。

【請求項 2】 カルボン酸およびラクトン環の含有量が下記の式 (I) を満足するビニルアルコール系重合体を主成分とする請求項 1 記載のセラミックス成形用バインダー。

$$-1.94 \times 10^{-5} \times P + 0.044 \leq \text{含有量} \leq -1.39 \times 10^{-4} \times P + 0.42 \quad (I)$$

{ここで、含有量 (単位: モル %) はカルボン酸およびラクトン環の含有量を示し、P はビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度を表す。}

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載のセラミックス成形用バインダーを、セラミックス粉末 1 0 0 重量部に対し 0. 1 ～ 2 0 重量部含有するセラミックス成形用組成物。

【請求項 4】 セラミックス粉末がフェライト粉末である請求項 3 記載のセラミックス成形用組成物。

【請求項 5】 請求項 3 または 4 記載のセラミックス成形用組成物の水系混練物を乾燥して得られる顆粒を成形した後焼成することを特徴とするセラミックス成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セラミックス成形用バインダー、セラミックス成形用組成物およびセラミックス成形体の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

セラミックスは、近年その諸特性を生かして電子材料、磁性材料、光学材料、

高温材料などの幅広い用途に用いられている。これら種々の用途について、物性・形状などの様々な面で改良が望まれている。例えば、熱的、電氣的、機械的性質などの観点から、より緻密で均質な製品が望まれている。また、機械部品、電気部品などの用途分野では、より複雑な形状の製品およびより大型の製品が望まれている。一方、近年では、特に電気製品が小型化することにより、その部品も従来よりさらに複雑な形状で小型のものが望まれるようになりつつある。これらの要求を満足するために、原料であるセラミックス粉末および成形方法の面から種々の検討がなされている。

#### 【 0 0 0 3 】

従来、最終製品であるセラミックス成形体の熱的・電氣的・機械的・光学的諸性質を改善する方法として、セラミックス粉末の純度を上げる方法および微細な粒径の粉末を用いる方法が提案されている。これらの方法を用いた場合には、成形面から考えると、原料の不純物に由来する可塑性物質の減少または粒子表面積の増大を招き、より多量の有機バインダーが必要となる。

#### 【 0 0 0 4 】

また、製品の大型化あるいは複雑化を成形面から考えると、未焼成品であるグリーン成形体の取扱い時あるいは加工時にその強度がより高いことが必要とされる。さらに、近年の製品の複雑化・小型化に伴い、グリーン成形体はこれまで以上に成形性および強度が求められている。特に、形状が複雑で小型の成形体を成形する際あるいはグリーン成形体を取扱う際の問題点として、A) 成形が困難であり、グリーン成形体の一部が欠けやすくなる、B) グリーン成形体自身が非常に脆くなり取扱い難い、C) グリーン成形体を焼成した後のセラミックス成形体にクラックが生じやすくなる、などがあげられる。

#### 【 0 0 0 5 】

これらの問題点に関して、従来技術では有機バインダーの添加量を増す方法で対応している。しかしながら、原料であるセラミックス粉末に対して有機バインダーの添加量が増すと以下の点で問題が生じる。

##### ①脱バインダー操作における問題

グリーン成形体を焼成するのに先立って脱バインダー操作が行われるが、その

時に有機バインダー量が多いと発熱量・分解ガス量が多くなるために、爆裂などによる割れを生じるおそれがあり、脱バインダーに長時間を要する。

## ②不純物などの混入の問題

有機バインダーを多量に添加すると、不純物の混入またはグリーン成形体の焼成後に炭化残さの増大を招くことがあり、このことは製品純度の低下をもたらす。

## ③寸法精度の問題

有機バインダーの量が増すと、グリーン成形体を焼成した場合の収縮率が大きくなり、寸法精度の低下を招く。

### 【 0 0 0 6 】

これらの問題点を解決するために種々のバインダーが検討されているが、低添加量で高強度、高密度、高均質性の成形体を与えるバインダーは数が少ない。従来、例えば特定の疎水基および親水基を有するビニルアルコール系重合体（「PVA系重合体」と略記することがある）（特公昭 6 3 - 4 4 7 0 9 号公報）、および特定の単量体単位を有するビニルアルコール系重合体（特公平 6 - 6 5 0 4 号公報および特開平 7 - 2 9 6 6 1 9 号公報）などを用いた例が知られている。これらの公知のバインダーは、少ない添加量で済み、混和性が良好で、強度などの性能の点において従来のバインダーと比較して向上しているが、特にプレス成形において、複雑な小型製品を成形する際には、依然として十分に満足な性能が得られるとは言い難いというのが現状である。

### 【 0 0 0 7 】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、原料粉末に対して少ない添加量を実現することにより、上記①～③の問題が生じることがなく、特に、小型製品を成形する際のグリーン成形体の成形性に優れ、さらにグリーン成形体を取扱う際に上記 A)、B) および C) の問題が生じることがなく、セラミックス成形体の収率などの点で優れたセラミックス成形用バインダー、セラミックス成形用組成物およびセラミックス成形体の製造方法を提供することである。

### 【 0 0 0 8 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討した結果、エチレン単位を 2 ～ 1 9 モル%含有し、重合度 2 0 0 ～ 2 0 0 0、けん化度 8 0 ～ 9 9. 9 9 モル%であり、かつカルボン酸およびラクトン環を 0. 0 2 ～ 0. 4 モル%含有するビニルアルコール系重合体を主成分とするセラミックス成形用バインダーを用いると、少ない使用量であるにもかかわらず、種々の成形方法、とりわけプレス成形において、特に複雑な形状の小型製品を成形する際のグリーン成形性に優れ、得られたグリーン成形体の取扱い性が向上する上に、焼成後に得られるセラミックス成形体のクラック発生が顕著に低減して収率が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、エチレン単位を 2 ～ 1 9 モル%含有し、重合度 2 0 0 ～ 2 0 0 0、けん化度 8 0 ～ 9 9. 9 9 モル%であり、かつカルボン酸およびラクトン環を 0. 0 2 ～ 0. 4 モル%含有するビニルアルコール系重合体を主成分とするセラミックス成形用バインダーである。

そして、本発明は、このようなセラミックス成形用バインダーを、セラミックス粉末 1 0 0 重量部に対し 0. 1 ～ 2 0 重量部含有するセラミックス成形用組成物である。

さらに、本発明は、かかるセラミックス成形用組成物の水系混練物を乾燥して得られる顆粒を成形した後焼成することを特徴とするセラミックス成形体の製造方法を包含する。

## 【 0 0 1 0 】

## 【発明の実施の形態】

本発明において用いられる P V A 系重合体は、エチレン単位を 2 ～ 1 9 モル%含有し、重合度 2 0 0 ～ 2 0 0 0、けん化度 8 0 ～ 9 9. 9 9 モル%であり、かつカルボン酸およびラクトン環を 0. 0 2 ～ 0. 4 モル%含有している必要がある。

## 【 0 0 1 1 】

本発明において P V A 系重合体は、エチレン単位を 2 ～ 1 9 モル%含有してい

ることが必要である。エチレン単位のさらに好ましい含有量は、2.5～15モル%であり、とくに好ましくは3～10モル%であり、最適には3.5～7モル%である。エチレン単位の含有量が2モル%未満の場合には、本発明の効果が得られず、エチレンの含有量が19モル%を超える場合には、PVA系重合体の水溶性が低下する。

## 【0012】

本発明において、PVA系重合体のエチレンの含有量は、該PVA系重合体の前駆体であるエチレン含有ポリビニルエステルのプロトンNMRから求めることができる。すなわち、得られたポリビニルエステルをn-ヘキサン/アセトンで再沈精製を3回以上十分に行った後、80℃で3日間減圧乾燥を行い、分析用のポリビニルエステルを作成する。該ポリビニルエステルをDMSO-D<sub>6</sub>に溶解し、500MHzのプロトンNMR（JEOL GX-500）を用いて80℃で測定する。ポリビニルエステルの主鎖メチンに由来するピーク（4.7～5.2ppm）とエチレン、ビニルエステルおよび第3成分の主鎖メチレンに由来するピーク（0.8～1.6ppm）を用いてエチレンの含有量を算出する。

## 【0013】

本発明において、PVA系重合体はエチレン単位を含有し、カルボン酸およびラクトン環を含有することが必須であるが、カルボン酸およびラクトン環の合計含有量が、ある特定の範囲内にある場合に、そのセラミックス成形用バインダーとしての性能が顕著に向上する。その含有量の範囲としては、0.02～0.4モル%であり、好ましくは0.022～0.37モル%であり、さらに好ましくは0.024モル%～0.33モル%であり、最適には0.025～0.3モル%である。カルボン酸およびラクトン環の合計含有量が0.02モル%未満の場合には、水溶液の低温での粘度安定性や高濃度水溶液の粘度安定性が低下し、ゲル化する場合がある。また、0.4モル%を越える場合には、プレス成形の際に金型が汚れ易くなるので好ましくない。

## 【0014】

さらに本発明において、PVA系重合体のカルボン酸およびラクトン環の合計含有量が下記の式（I）を満足する場合に、本発明の効果がより顕著に発現する

ことが見出された。

【0015】

$$-1.94 \times 10^{-5} \times P + 0.044 \leq \text{含有量} \leq -1.39 \times 10^{-4} \times P + 0.42 \quad (I)$$

{ここで、含有量(単位:モル%)はカルボン酸およびラクトン環の含有量を表し、Pはビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度を表す。}

【0016】

カルボン酸およびラクトン環を導入する方法としては、①酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体とカルボン酸およびラクトン環を生成する能力を有する単量体とを共重合して得られたビニルエステル系重合体をアルコールまたはジメチルスルホキシド溶液中でけん化する方法、②メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸などのカルボン酸を含有するチオール化合物の存在下で、ビニルエステル系単量体を重合し、得られたビニルエステル系重合体をけん化する方法、③酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を重合する際に、ビニルエステル単量体およびビニルエステル重合体のアルキル基への連鎖移動反応を生起させ、得られた高分岐ビニルエステル系重合体をけん化する方法、④エポキシ基を有する単量体とビニルエステル系単量体との共重合体をカルボキシル基を有するチオール化合物と反応させ、得られたビニルエステル系重合体をけん化する方法、⑤PVAとカルボキシル基を有するアルデヒド類とをアセタール化する方法、などが挙げられる。

【0017】

カルボン酸およびラクトン環を生成する能力を有する単量体としては、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸または無水マレイン酸等に由来するカルボキシル基を有する単量体、(メタ)アクリル酸およびその塩、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピルなどの(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド誘導体類などが挙げられる。

【0018】

PVA系重合体中のカルボン酸およびラクトン環の含有量はプロトンNMRの



ピークから求めることができる。次にその測定方法を説明する。けん化度 99.95 モル%以上に完全にけん化後、メタノールにて十分に洗浄し、次いで 90℃で 2 日間減圧乾燥を行い、分析用の PVA を作成する。上記①の方法によりカルボン酸およびラクトン環を導入する場合、分析用 PVA を DMSO-d<sub>6</sub> に溶解し、500 MHz のプロトン NMR (JEOL GX-500) を用いて 60℃で測定する。アクリル酸、アクリル酸エステル類、アクリルアミドおよびアクリルアミド誘導体類の単量体単位は、主鎖メチンに由来するピーク (2.0 ppm) を用いて、メタクリル酸、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミドおよびメタクリルアミド誘導体の単量体単位は、主鎖に直結するメチル基に由来するピーク (0.6~1.0 ppm) を用いて、常法により含有量を算出する。フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸または無水イタコン酸等に由来するカルボキシル基を有する単量体単位は、作成した分析用の PVA を DMSO-d<sub>6</sub> に溶解後トリフルオロ酢酸を数滴加え、500 MHz のプロトン NMR (JEOL GX-500) を用いて 60℃で測定する。定量は、4.6~5.2 ppm に帰属するラクトン環のメチンピークを用いて常法により含有量を算出する。上記②および④の場合、硫黄原子に結合するメチレンに由来するピーク (2.8 ppm) を用いて含有量を算出する。③の場合は、作成した分析用 PVA をメタノール-d<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O=2/8 に溶解し、500 MHz のプロトン NMR (JEOL GX-500) を用いて 80℃で測定する。末端カルボン酸またはそのアルカリ金属塩のメチレンに由来するピーク (下記化 1 および化 2) は 2.2 ppm (積分値 A) および 2.3 ppm (積分値 B) に帰属し、末端ラクトン環のメチレン由来ピーク (下記化 3) は 2.6 ppm (積分値 C)、ビニルアルコール単位のメチンに由来するピークは 3.5~4.14 ppm (積分値 D) に帰属し、下記の式 (II) でカルボン酸およびラクトン環の含有量を算出する。

【0019】

カルボン酸およびラクトン環の含有量 (モル%)

$$= 50 \times (A + B + C) \times (100 - \Delta) / (100 \times D) \quad (\text{II})$$

【0020】

ここで Δ はエチレン単量体単位の変性度 (モル%) を表す。

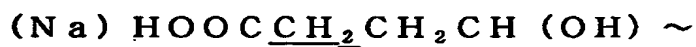
【0021】

【化1】



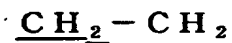
【0022】

【化2】



【0023】

【化3】

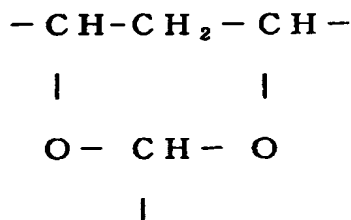


【0024】

⑤の場合、作成した分析用PVAをDMSO-d6に溶解し、500MHzのプロトンNMR (JEOL GX-500) を用いて60℃で測定する。アセタール部分のメチンに由来するピーク4.8~5.2ppm (下記化4) を用いて、常法により含有量を算出する。

【0025】

【化 4】



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、 $m$ および $n$ は0～10の整数を表し、 $\text{X}$ は水素原子またはナトリウム原子を表す。)

【0026】

本発明において、PVA系重合体のけん化度の下限は80モル%以上であることが必要であり、さらに好ましくは83モル%以上、より好適には85モル%以上である。けん化度が80モル%未満の場合、PVAの水溶性が低下する場合があります、PVAが本来有するバインダー力が低下し、成形体の強度が低下する。けん化度の上限は99.99モル%以下であることが必要であり、より好適には99.95モル%以下である。

【0027】

本発明に用いるPVA系重合体の粘度平均重合度（以下「重合度」と略記する）は、200～2000の範囲内にあることが好ましく、さらに好ましくは250～1950の範囲内であり、より好適には300～1900の範囲内である。重合度が200未満の場合には、成形体が脆くなるために好ましくなく、重合度が2000を超える場合には、水溶液粘度が高くなり、バインダーとして使用しにくくなる。

【0028】

本発明に用いるPVA系重合体の製造法としては、カルボン酸およびラクトン環を生成しうる単量体、ビニルエステル系単量体およびエチレンを共重合したビニルエステル系重合体(i)、メルカプト酢酸や3-メルカプトプロピオン酸などのカルボン酸を含有するチオール化合物存在下ビニルエステル系単量体とエチ

レンを共重合したビニルエステル系重合体 (i i)、またはビニルエステル系単量体とエチレンを共重合するに際し、ビニルエステル系単量体およびビニルエステル系重合体のアルキル基への連鎖移動反応を起こした高分岐ビニルエステル系重合体 (i i i) などを、アルコールあるいはジメチルスルホキシド溶液中でけん化するなどの公知の方法が挙げられる。さらには、エポキシ基を有する単量体とビニルエステル系単量体およびエチレンとの共重合体をカルボキシル基を有するチオール化合物と反応させた後けん化する方法や、ビニルエステル系単量体およびエチレンを共重合し、けん化して得られたビニルアルコール系重合体と、カルボキシル基を有するアルデヒド類とをアセタール化する方法、などが挙げられる。

ビニルエステル系単量体としては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、その中でも酢酸ビニルが好ましい。

#### 【 0 0 2 9 】

本発明に用いる P V A 系重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものでもよい。エチレン性不飽和単量体としては、アクリルアミド、炭素数 1 ~ 1 8 の N - アルキルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、2 - アクリルアミドプロパンスルホン酸またはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンまたはその酸塩もしくはその 4 級塩などのアクリルアミド類；メタクリルアミド、炭素数 1 ~ 1 8 の N - アルキルメタクリルアミド、N, N - ジメチルメタクリルアミド、2 - メタクリルアミドプロパンスルホン酸またはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンまたはその酸塩もしくはその 4 級塩などのメタクリルアミド類；N - ビニルピロリドン、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミドなどの N - ビニルアミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル類；炭素数 1 ~ 1 8 のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；トリメトキシビニルシランなどのビニルシラン類、酢酸アリル、塩化

アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチルー（3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル）-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などが挙げられる。

### 【0030】

共重合の方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法が挙げられる。その中でも、無溶媒でまたはアルコールなどの溶媒中で重合する塊状重合法や溶液重合法が通常採用され、高重合度のものを得る場合には、乳化重合法が採用される。溶液重合時に溶媒として使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げられる。共重合に使用される開始剤としては、例えば、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、過酸化ベンゾイル、*n*-プロピルパーオキシカーボネートなどのアゾ系開始剤または過酸化物系開始剤などの公知の開始剤が挙げられる。重合温度については特に制限はないが、 $-30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲が適当である。

### 【0031】

得られたビニルエステル系重合体は公知の方法によってけん化される。例えば、アルコール、場合によっては含水アルコールに溶解した状態でけん化される。けん化反応に使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコールなどの低級アルコールが挙げられ、メチルアルコールが特に好適に使用される。けん化反応に使用されるアルコールには、40重量%以下であれば、アセトン、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステル、ベンゼン等の溶剤が含有されていてもよい。けん化反応に用いられる触媒としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメチラートなどのアルカリ触媒、鉍酸などの酸触媒が挙げられる。けん化反応の温度については特に制限はないが、 $20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲が適当である。けん化反応の進行に伴って、ゲル状生成物が析出してくる場合には、その時点で生成物を粉碎し、洗浄後、乾燥することにより、目的とするPVA系重合体を得られる。

### 【0032】

本発明のセラミックス成形用バインダーの特性が発揮される成形方法としては、プレス成形、押し出し成形、テープ成形、泥漿鑄込成形などの、水系混練物を成形工程として持つ成形方法が挙げられる。ここで言う水系混練物とは、セラミックス粉末と、水およびバインダーからなるものであり、これには必要に応じて解膠剤、可塑剤、滑剤などが添加されていてもよい。また、必要に応じて、PVA系重合体の溶解に支障を来たさない範囲で有機溶媒が存在していてもよい。

#### 【0033】

成形方法の中でも、水系混練物を乾燥して適当な粒径を有する顆粒とし、これを適当な型材に供給し、加圧して成形するプレス成形が特に効果的である。

#### 【0034】

本発明のセラミックス成形用バインダーの添加量は、セラミックス粉体の種類、成形方法、グリーン成形体およびセラミックス成形体の形状などによっても異なるが、通常、セラミックス粉体100重量部に対して0.1～20重量部、より好ましくは0.2～15重量部である。

#### 【0035】

水系混練物を乾燥して得られる顆粒を成形してグリーン成形体とし、これを焼成することによりセラミックス成形体とすることができる。その際の焼成条件は、セラミックスの種類、形状やバインダー使用量などにより一概に規定することはできないが、例えば、電気炉などを用いて、室温から2～24時間かけて、300℃～500℃まで加熱し、バインダーなどの有機物を加熱分解した（脱バインダー操作）後、10～200℃/分の昇温速度で800～1500℃まで加熱し、同温度で1～24時間加熱することで、セラミックス成形体を得られる。

#### 【0036】

本発明において、PVA系重合体は解膠剤、潤滑剤、可塑剤などと併用してもよい。解膠剤としては通常用いられているものが使用できる。解膠剤には無機解膠剤と有機解膠剤とがあり、無機解膠剤としては、例えば磷酸ソーダ、苛性ソーダ、クエン酸ソーダなどが挙げられる。また、有機解膠剤としては、アミン類、ピリジン、ピペリジン、ポリアクリル酸の金属塩またはアンモニウム塩、スチレンもしくはイソブテンと無水マレイン酸との共重合体の金属塩またはアンモニウ

ム塩、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルなどが挙げられる。潤滑剤としては通常用いられるものが使用でき、例えばみつろう、木ろう等天然ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、低分子ポリエチレン及びその誘導体等合成ワックス、ステアリン酸、ラウリル酸等脂肪酸、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等脂肪酸の金属塩、マレイン酸イミド、ステアリン酸アミド等脂肪酸アミド、ポリエチレングリコール等が挙げられ、これらが水系分散体になっていてもよい。可塑剤としては、グリコール類、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリオールなどが使用される。

## 【 0 0 3 7 】

また、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、PVA系重合体は他のバインダーと共に用いられてもよい。この目的に用いることができる他のバインダーとしては、例えば、各種澱粉類およびそれらの誘導体、各種糖類およびそれらの誘導体、ゴム類、可溶性蛋白質、セルロース誘導体のほか、合成高分子として、PVA、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、イソブテンー無水マレイン酸共重合体やアクリル酸、メタクリル酸およびそれらのエステル化物の単独または共重合体、水系分散体としてエチレン、プロピレンなどのオレフィン、ブタジエン、イソプレンなどのジオレフィン、酢酸ビニルなどのビニルエステル、ラウリルビニルエーテルなどのビニルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのエステル、スチレンなどの単量体の一種または二種以上からなるポリマーの水系分散体などを挙げることもできる。

## 【 0 0 3 8 】

本発明において用いることができるセラミックス粉末としては、セラミックスの製造に使用されうる金属もしくは非金属の酸化物または非酸化物の粉末が挙げられる。また、これらの粉末の組成は単一組成、化合物の状態のものを単独または混合して使用してもさしつかえない。なお、金属の酸化物または非酸化物の構成元素はカチオンまたはアニオンともに単元素でも複数の元素から成り立ってもよく、さらに酸化物または非酸化物の特性を改良するために加えられる添加物を含む系についても本発明に使用することができる。具体的には、Li、K、Mg、B、Al、Si、Cu、Ca、Br、Ba、Zn、Cd、Ga、In、ランタノイド、アクチノイド、Ti、

Zr、Hf、Bi、V、Nb、Ta、W、Mn、Fe、Co、Ni等の酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、硫化物等が挙げられる。また、通常複酸化物と称される複数の金属元素を含む酸化物粉末の具体的なものを結晶構造から分類すると、ペロブスカイト型構造をとるものとして $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 等が、スピネル型構造をとるものとして $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 等が、イルメナイト型構造をとるものとしては $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{MnTiO}_3$ 、 $\text{FeTiO}_3$ 等が、ガーネット型構造をとるものとしては $\text{GdGa}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_6\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。

### 【 0 0 3 9 】

本発明のセラミックス成形用バインダーは、上記セラミックス粉末の粒径および形状による影響を受けることなく使用可能であるが、セラミックス粉末の粒径が微細になるにつれて造粒上の問題が重要になることから、特に $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有するセラミックス粉末に対してその有効性がより一層発揮される。

これらのセラミックス粉末のうち、酸化物粉末とりわけ電子材料、磁性材料、光学材料、高温材料等を製造するための金属酸化物粉末、特にフェライト粉末に対して好適に使用される。

また、シート成形後高温で熱処理することにより、金属または非金属の酸化物または非酸化物になりうる前駆体に対しても、本発明のセラミックス成形用バインダーを好適に使用することができる。上記前駆体としては、たとえば、金属または非金属のアルコラート、およびそれらから加水分解して得られる水酸化物のゾル、水ガラスから得られるシリカゾル等、および塩基性塩化金属塩、硫酸、硝酸、ギ酸、酢酸等の金属塩などが挙げられる。

### 【 0 0 4 0 】

#### 【実施例】

以下に本発明を実施例および比較例により詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお実施例および比較例において「部」および「%」は特に断りのない限り重量基準を意味する。

### 【 0 0 4 1 】



以下の実施例または比較例で用いた重合体の内容は次のとおりである。

PVA系重合体A～L

PVA系重合体A～Lについてのビニルアルコール単位、ビニルエステル単位、エチレン単位、およびカルボン酸およびラクトン単位の含量、けん化度、ならびに重合度を表1に示す。

【0042】

【表1】

PVA系重合体の種類	ビニルアルコール単位 (モル%)	ビニルエステル単位 (モル%)	エチレン単位 (モル%)	カルボン酸および ラクトン単位(モル%)	けん化度 (モル%)	重合度
A	94.0	1.4	4.5	0.05	98.5	1550
B	90.0	5.4	4.5	0.05	94.3	1550
C	93.9	1.5	4.5	0.06	98.4	1320
D	88.8	6.6	4.5	0.06	93.1	1320
E	93.1	1.3	5.5	0.10	98.6	540
F	92.0	0.7	7.0	0.30	99.2	510
G	84.0	11.3	4.5	0.15	88.2	1480
H	95.0	1.4	3.5	0.05	98.5	1950
I	91.0	1.7	7.0	0.30	98.2	330
J	85.4	0.7	13.6	0.30	99.2	280
K	85.3	11.3	3.0	0.35	88.3	1320
L	89.8	1.6	8.5	0.03	98.2	280

## PVA系重合体M～V

PVA系重合体M～Vについてのビニルアルコール単位、ビニルエステル単位、およびその他の単量体単位の含量、けん化度、ならびに重合度を表2に示す。

【0043】

【表2】

PVA系重合体の種類	ビニルアルコール単位 (%)	ビニルエステル単位 (%)	その他の単量体単位 (%)	けん化度 (%)	重合度
M	88.0	12.0	なし	88.0	550
N	98.5	1.5	なし	98.5	550
O	75.5	24.5	なし	75.5	550
P	88.0	12.0	なし	88.0	1750
Q	98.5	1.5	なし	98.5	1750
R	92.3	0.7	Veova-10 <sup>a)</sup> イタコン酸 3.0	99.2	460
S	60.3	29.5	酢酸アリル 10.2	67.1	256
T	66.7	29.8	酢酸アリル 3.5	66.0	310
U	69.6	13.9	5-ヘキセン-1,2-ジオール 16.5	83.4	265
V	58.6	25.0	5-ヘキセン-1-オール イタコン酸 15.4 1.0	70.1	285

a) Veova-10: 合計炭素数10の分岐状脂肪酸ビニルエステル (シエル化学製)

## PVA系重合体W～Y

PVA系重合体W～Yについてのビニルアルコール単位、ビニルエステル単位、エチレン単位、およびカルボン酸およびラクトン単位の含量、けん化度、なら

びに重合度を表 3 に示す。

【 0 0 4 4 】

【表 3】

PVA系重 合体の種類	ビニルアルコール単位 (モル%)	ビニルエステル単位 (モル%)	エチレン単位 (モル%)	カルボキシ酸および カルトン単位(モル%)	けん化度 (モル%)	重合度
W	94.7	0.7	2.5	2.05	99.2	2400
X	94.1	2.8	3.0	0.01	97.0	150
Y	73.2	23.7	1.5	1.54	75.5	500

【 0 0 4 5 】

PVA系重合体中のビニルアルコール単位、ビニルエステル単位およびその他の単量体単位の含量は、500MHz <sup>1</sup>H-NMRにより定量した。<sup>1</sup>H-NMR測定時のPVA系重合体およびその前駆体であるビニルエステル系重合体の溶

媒として重水素化DMSOまたはメタノール-d 4 とD<sub>2</sub>Oとの混合溶液（メタノール-d 4 /D<sub>2</sub>O = 2 / 8）を用いた。

【0046】

PVA系重合体の重合度は下記の方法で測定した。

(1) 粘度平均重合度

PVA系重合体の重合度（粘度平均重合度）をJIS-K 6726に準じて測定した。すなわち、PVA系重合体を再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式により粘度平均重合度(P)を求めた。

$$P = ([\eta] \times 103 / 8.29) (1 / 0.62)$$

【0047】

実施例 1

マグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 100部、水60部およびポリアクリル酸アンモニウム塩の解膠剤0.3部をボールミルに入れ、90時間粉碎した後、PVA系重合体の水溶液を固形分で1.8部添加し、粉体と均一に混合した（スラリー濃度55%）。このスラリーを噴霧乾燥により造粒し、顆粒（粒径100±20μm）を得た。この顆粒を用い、金型でプレス成形（1.2t/cm<sup>2</sup>）して、幅20mm、長さ100mm、厚さ10mmの直形状のグリーン成形体を得た。また、上記と同様の顆粒を用い、所定の形状の金型でプレス成形（2.0t/cm<sup>2</sup>および1.5t/cm<sup>2</sup>）して、図1（側面図）および図2（上面図）に示す複雑形状のグリーン成形体を得た。評価結果を表4に示す。

【0048】

実施例 2～12

実施例1のバインダーの代わりに重合体B～Lを用いた以外は実施例1と同様にして直形状のグリーン成形体および複雑形状のグリーン成形体を得た。評価結果を表4に示す。

【0049】

比較例 1～13

実施例1のバインダーの代わりに比較重合体M～Yを用いた以外は実施例1と同様にして直形状および複雑形状のグリーン成形体を得た。評価結果を表4に

示す。

【 0 0 5 0 】

得られた直形状および複雑形状のグリーン成形体についてその評価方法を以下に示す。

( 1 ) 成形体強度 ( タフネス )

直形状のグリーン成形体を用い、特公平 6 - 6 5 0 4 号公報に記載されていると同様の方法により、三点曲げ試験を行い、成形体が折れるのに必要なエネルギー ( タフネス ) を S ・ S カーブの面積から求めた。

【 0 0 5 1 】

( 2 ) 成形性

プレス性を、顆粒のプレス成形により複雑形状のグリーン成形体を 1 0 0 個成形した際に、完全な形で得られず、製品の一部が欠けた成形体の個数で判断した。

◎ : なし

○ : 2 個以内

△ : 3 ~ 5 個

× : 6 個以上

金型汚れを、顆粒のプレス成形により複雑形状のグリーン成形体を 1 0 0 個成形したときの金型の汚れの状態で判断した。

◎ : 汚れなし

○ : 汚れがほとんどなく、汚れた部分を比較的簡単にふき取りできる

△ : 汚れがはっきり分かるが、比較的簡単にふき取りできる

× : 汚れが激しく、ふき取りにくい

( 2 ) 成形体の取扱い性

正常な状態で得られた複雑形状のグリーン成形体 5 0 個をピンセットで摘み上げた時のこれらグリーン成形体の脆さの程度で判断した。なお、ピンセットによるグリーン成形体の摘み上げは、図 1 の側面図で示される上側側面部の 1 m m 幅の部分に対して行った。

◎ : ピンセットで摘み上げても破損しない

○：ピンセットで摘み挙げた際に、破損した個数が1個

△：ピンセットで摘み挙げた際に、破損した個数が2～5個

×：ピンセットで摘み上げた際に、6個以上破損した

【0052】

#### セラミックス成形体

上記(2)の複雑形状のグリーン成形体の取扱い性の評価テストにおいて、ピンセットで摘み上げた際に破損しなかったグリーン成形体30個(2.0t/cm<sup>2</sup>の成形圧力で成形したもの)を用いて焼成した。焼成条件は、電気炉を用いて、空气中室温から300℃まで6時間かけて加熱し、バインダーなどの有機物を加熱分解した後、50℃/分の昇温速度で1200℃まで加熱し、同温度で4時間加熱した。その後室温まで冷却した後、焼成後のセラミックス成形体の状態を観察した。

◎：クラックが認められない

○：クラックが認められたセラミックス成形体の個数が1個

△：クラックが認められたセラミックス成形体の個数が2～3個

×：クラックが認められたセラミックス成形体の個数が4個以上

【0053】

【表 4】

実施例 および 比較例	P V A系 重合体の 種類	成 形 体 強度 ( $\text{kgf/cm}^2$ )	成形圧力 (2.0t/cm <sup>2</sup> )			成形圧力 (1.5t/cm <sup>2</sup> )			セラミックス 成形体
			成形性		取扱い性	成形性		取扱い性	
			プレス性	金型汚 れ		プレス性	金型汚 れ		
実施例 1	A	9.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 2	B	9.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 3	C	8.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 4	D	8.6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 5	E	8.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 6	F	8.3	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7	G	8.4	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8	H	10.2	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 9	I	7.9	○	○	○	○	○	○	○
実施例 10	J	7.6	○	○	○	○	○	○	○
実施例 11	K	7.6	○	○	○	○	○	○	○
実施例 12	L	7.7	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	M	1.0	×	×	×	×	△	×	×
比較例 2	N	0.9	×	△	×	×	○	×	×
比較例 3	O	1.1	×	×	×	×	△	×	×
比較例 4	P	1.2	×	×	×	×	△	×	×
比較例 5	Q	1.1	×	△	×	×	○	×	×
比較例 6	R	7.6	△	×	△	×	△	×	△
比較例 7	S	5.2	△	×	△	×	△	×	△
比較例 8	T	2.9	△	×	△	×	△	×	△
比較例 9	U	6.1	△	×	△	×	△	×	△
比較例 10	V	5.9	△	×	△	×	△	×	△
比較例 11	W	6.9	△	×	△	△	△	△	△
比較例 12	X	1.3	×	△	×	×	△	×	×
比較例 13	Y	2.8	△	×	△	△	△	△	△

成形体強度 ( $\text{kgf/cm}^2$ ) は、比較例 1 の値を 1.0 とした時の相対値

## 【0054】

表 4 に示す結果から、本発明のセラミックス成形用バインダーを用いると、従来のバインダーを用いる場合と比較して、比較的単純な形状のグリーン成形体の成形において同等以上の強度が得られることがわかる。特に、プレス成形による、形状が複雑で小型のグリーン成形体の成形において、グリーン成形性（プレス性および金型汚れ）のみならず、得られるグリーン成形体の取扱い性の点でも優

れている上、グリーン成形体を焼成して得られるセラミックス成形体についてもクラックの発生が顕著に減少し、収率が向上することがわかる。

従来のビニルアルコール系重合体をバインダーに用いた場合は、比較的単純な形状のグリーン成形体では強度が向上しているものもある（比較例 6 ～ 1 0）が、小型で複雑なグリーン成形体を得る場合には、ある程度の成形圧力を加えないと、顆粒の圧力伝搬が必ずしも良好でなく、特に、成形体の細部の末端部分に欠陥が見られプレス性が悪くなる。一方、成形圧力を高くするとプレス性はやや改善されるものの、金型の汚れが目立つようになり、プレス性と金型汚れの両方を同時に満足することはできない。また、グリーン成形体の取扱い性についても、必ずしも満足できるものではなく、その上、焼成後のセラミックス成形体にクラック発生が多くみられ、満足な結果を得ることはできない（比較例 1 ～ 1 0）。

また、エチレン単位を有する P V A 系重合体を用いる場合であっても、エチレン単位、カルボン酸およびラクトン単位、けん化度および重合度が本発明の範囲外では満足な結果を得ることはできない（比較例 1 1 ～ 1 3）。

それに対して、本発明のセラミックス成形用バインダーを用いると、プレス性および金型の汚れを同時に満足し、グリーン成形体の取扱い性を満足する上、焼成後のセラミックス成形体の収率も満足しうるものであり、従来のバインダーを用いた場合と比較して、その性能は明らかに優れていることがわかる。

#### 【 0 0 5 5 】

#### 【発明の効果】

本発明のセラミックス成形用バインダーは、種々の成形方法、とりわけプレス成形において、特に、複雑で小型のグリーン成形体を成形するに際し、その成形性および得られたグリーン成形体の取扱い性が、従来のバインダーと比較して優れている。さらに、本発明のセラミックス成形用バインダーを用いたグリーン成形体を焼成して得られるセラミックス成形体は、クラック発生が顕著に減少し、収率が向上する上、品質面で良好であるなど、セラミックス製品に要求される多くの優れた性能を備えている。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】



グリーン成形体の形状の1例を示す側面図である。

【図 2】

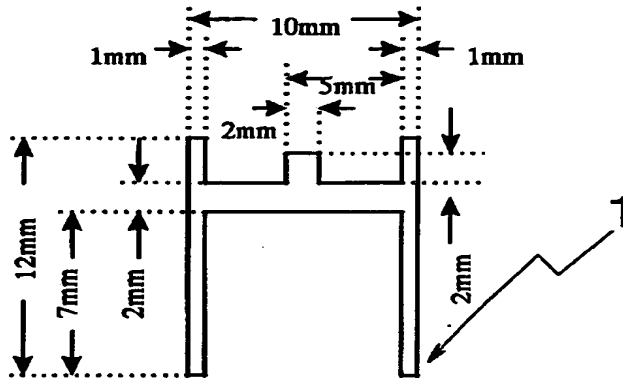
図 1 で示されるグリーン成形体の上面図である。

【符号の説明】

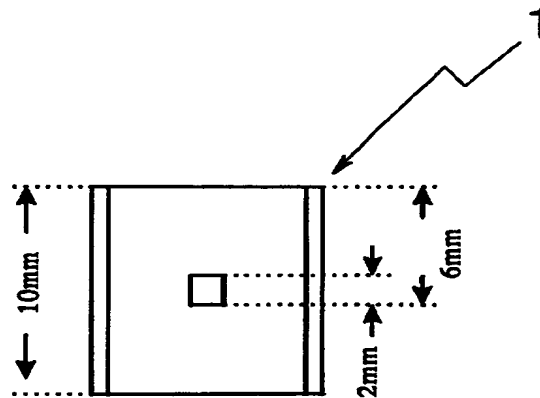
1   グリーン成形体

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複雑で小型のグリーン成形体を成形するに際し、その成形性および得られたグリーン成形体の取扱い性に優れ、さらにグリーン成形体を焼成して得られるセラミックス成形体のクラック発生が顕著に少なく、高収率、かつ品質面で良好なセラミックス製品を得ること。

【解決手段】 エチレン単位を2～19モル%含有し、重合度200～2000、けん化度80～99.99モル%であり、かつカルボン酸およびラクトン環を0.02～0.4モル%含有するビニルアルコール系重合体を主成分とするセラミックス成形用バインダーによって上記の課題が解決される。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-169122
受付番号	50000700636
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年 6月 9日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000001085
【住所又は居所】	岡山県倉敷市酒津1621番地
【氏名又は名称】	株式会社クラレ

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地  
氏 名 株式会社クラレ